

PAT-NO: JP02001203198A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001203198 A

TITLE: SILICON SUBSTRATE WITH INSULATING  
FILM ON SURFACE,  
METHOD AND DEVICE FOR MANUFACTURING  
IT

PUBN-DATE: July 27, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KAJIYAMA, HIROSHI	N/A
HASHIZUME, TOMIHIRO	N/A
HEIKE, SEIJI	N/A
UDA, TAKESHI	N/A
KATO, KOICHI	N/A
UCHIYAMA, TOSHIHIRO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI LTD	N/A
TOSHIBA CORP	N/A
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2000014203

APPL-DATE: January 20, 2000

INT-CL (IPC): H01L021/316, H01L021/02 , H01L029/78

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxide film of atom layer level wherein entrance of impurities into an oxidizing process of a

silicon crystal surface  
is suppressed for flatter and even interface between the  
oxide film and a  
semiconductor.

SOLUTION: A non-bound bond is almost evenly dispersed at  
an arbitrary  
numerical density on a semiconductor surface wherein a non-  
bound bond on the  
top surface of a silicon crystal surface is terminated with  
hydrogen atom or  
molecule before being reacted with oxygen molecule. A  
product of oxygen  
partial pressure and oxidizing time as well as temperature  
are controlled for  
oxidation for each layer from the surface to an arbitrary  
layer.

COPYRIGHT: (C) 2001, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-203198

(P2001-203198A)

(43) 公開日 平成13年7月27日 (2001.7.27)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード<sup>\*</sup> (参考)

H 0 1 L 21/316

H 0 1 L 21/316

S 5 F 0 4 0

21/02

21/02

B 5 F 0 5 8

29/78

29/78

3 0 1 G

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-14203 (P2000-14203)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(22) 出願日 平成12年1月20日 (2000.1.20)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成10年度新エネルギー・産業技術総合開発機構 (再) 委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(74) 代理人 100068504

弁理士 小川 勝男 (外1名)

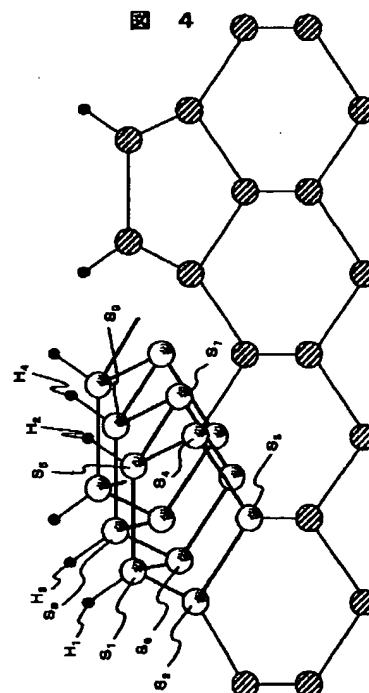
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面に絶縁膜を有するシリコン基板およびその製造方法および装置

(57) 【要約】

【課題】 シリコン結晶表面の酸化工程での不純物混入を抑制し、且つ酸化膜と半導体の界面をより平坦で均一にした原子層レベルの酸化膜を提供すること。

【解決手段】 シリコン結晶表面の最表面の未結合ボンドが水素の原子または分子により終端されている半導体表面に、未結合ボンドを任意の数密度でほぼ均一に分散させたのちに酸素分子ガスと反応させる。また酸素分圧と酸化時間の積および温度を制御して表面から1層毎に任意の層まで酸化する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素原子または重水素原子によって表面の未結合ボンドが終端されているシリコン(100)面の2×1再構成表面あるいは1×1再構成表面を持つシリコン基板であって、該基板を終端している水素原子または重水素原子を任意の数密度でほぼ均一に除去した後に酸素原子を含む分子ガスと反応させることにより作製した絶縁膜を表面に有することを特徴とするシリコン基板。

【請求項2】 前記酸素原子を含む分子ガスが酸素ガスである請求項1に記載のシリコン基板。

【請求項3】 前記酸素原子を含む分子ガスが酸化窒素ガスまたはこれと酸素ガスの混合ガスである請求項1記載のシリコン基板。

【請求項4】 水素原子または重水素原子によって表面の未結合ボンドが終端されているシリコン(100)面の2×1再構成表面あるいは1×1再構成表面を持つ基板を準備すること、  
該基板表面を終端している水素原子または重水素原子を任意の数密度でほぼ均一に除去すること、  
終端している水素原子または重水素原子を任意の数密度でほぼ均一に除去された基板表面を室温以上500℃以下の温度範囲で、所定の酸素分圧の酸素ガスを有する雰囲気中で酸化する工程を有することを特徴とする表面に絶縁膜を有するシリコン基板の製造方法。

【請求項5】 前記酸化が酸素ガスの酸素分圧と酸化時間の積を $10^{-6}$ Torr・秒以上 $10^{-2}$ Torr・秒以下の範囲として表面にSiO<sub>2</sub>の絶縁膜を有する請求項4記載のシリコン基板の製造方法。

【請求項6】 前記酸素ガスによる酸化に代えて、酸化窒素ガスまたはこれと酸素ガスの混合ガスによる酸化が行われて、表面に絶縁膜としてのシリコン酸化窒素膜を有する請求項4記載のシリコン基板の製造方法。

【請求項7】 前記酸化工程の後、前記温度または酸素分圧若しくは双方とも前記酸化工程の値よりもより高い値でさらに酸化させる請求項5記載のシリコン基板の製造方法。

【請求項8】 シリコン基板を保持しおよび移動させる第1の手段と、該第1の手段の周辺を所定のガス分圧および温度を持つ雰囲気中に制御する手段と、前記第1の手段に保持されたシリコン基板表面に電子線を照射する手段とよりなることを特徴とするシリコン基板の製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、表面に絶縁膜を有するシリコン基板およびその製造方法および装置に係わり、特に絶縁膜の厚さが原子レベルで制御されたシリコン基板およびその製造方法および装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 各種半導体装置において、半導体酸化膜

は絶縁膜として非常に大きな役割を有するため、その膜質、形成方法について多くの研究が重ねられてきている。シリコン酸化膜の製造方法に関しては、S.M.SZE著「VLSI Technology, McGRAW-Hill」, 98pp.-140pp.に記述されている。半導体酸化膜の形成方法としては半導体表面を高温で大気圧中の酸素分子ガスにさらす熱酸化工程が広く用いられている。この熱工程において半導体の酸化過程は表面より内部に向かって進行し、酸化膜が成長するとともに酸化膜の界面は半導体の内部に移動していくことになる。

【0003】 酸化過程における酸化のメカニズムとしては酸素分子の原子への解離とその解離した酸素原子と半導体原子との化学結合の形成からなり、この反応は主として酸化膜と半導体の界面付近で発生するため、界面が浅い時の初期酸化においては反応律速となり反応は急激に進行する。しかし、界面が深くなるにつれて酸素が表面より界面まで拡散し移動する必要があるため、酸化反応は酸素の拡散律速となり、酸化膜の成長が次第に遅くなる。

【0004】 反応律速である初期酸化過程においては、酸素の化学吸着が急激に進行するため、温度による熱的揺らぎなどにより場所により反応の進行が異なる場合が多い。また、半導体表面の洗浄処理により、表面の未結合ボンドが他の原子や分子によって終端されることとなり、その後の製造工程中において低温での酸化が妨げられることになる。このため、この表面終端された半導体表面をそのまま熱酸化しようとする、例えば水素脱離による酸化反応促進のため当初より600℃以上の高温にする酸化工程が必要であり、1層目の酸化後急激に2層目以降で酸化が進行することになり、酸化膜厚の不均一さが拡大する原因ともなっていた。その後の酸化膜の成長によって酸化速度が低下するが、不均一な界面構造が保たれたまま酸化が進行し、最終的に半導体と酸化膜の間に不均一な界面が形成されてしまうことになっていた。

【0005】 このようにして形成された酸化膜はバンドギャップ中に界面付近での状態密度を比較的多く含むため、例えばMOSトランジスタのゲート絶縁膜に使用するときい値電圧のばらつきが大きく半導体装置の信頼性の低下につながっていた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 このように、表面を修飾された半導体表面を高温において大気圧で熱酸化を行う方法では、均一な酸化膜界面の形成が難しく、不均一な酸化膜界面が形成されてしまうという問題があった。また、清浄表面より酸化を開始するには、修飾された表面から清浄表面を生成する必要があり、このため超高真空又は非酸化性雰囲気中で予め高温処理する必要があり、工程の複雑さにも繋がっていた。

【0007】 一方、清浄なシリコン表面の酸化膜形成に

関しては、特許第2880993号において、酸化シリコンとシリコンの界面を原子レベルで平坦にできる熱酸化工程が提示されている。しかしながら、清浄シリコンの熱酸化工程中の不純物混入の問題は依然未解決のままである。

【0008】本発明は、従来の製造工程から生じる素子信頼性の低下の問題を解決するためになされたもので、表面の未結合ボンドが不活性化されていることに着目して、酸化工程での不純物混入を抑制し、且つ酸化膜と半導体の界面をより平坦で均一にした原子層レベルの酸化膜を持つシリコン基板を提供することを目的とする。また、この酸化膜に代わる絶縁膜としてのシリコン酸窒化膜を持つシリコン基板を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を達成するため、本発明は、先に提案した特願平11-013134に開示されている露出された未結合ボンド周辺のダイマボンドおよびバックボンドが酸化される現象を利用する。本発明では、先の発明に加えて、未結合ボンドを終端している原子のドミノ的な移動が起こる新たな発見に着目してなされたものである。すなわち、未結合ボンド周辺のダイマボンドおよびバックボンドが酸化されると、その未結合ボンドが、近隣の未結合ボンドを終端している原子の移動により終端され、この原子の移動による新たな未結合ボンドの生成が起こること、また、この新たな未結合ボンドにより酸化が誘発されることの発見に着目したものである。いわば、未結合ボンドをトリガーとする酸化が起こると、この未結合ボンドの近隣の未結合ボンドを終端している原子が酸化を誘発した未結合ボンドに移動し、これが繰り返されることによりドミノ的な未結合ボンドを終端している原子の移動が起こる。したがって、基板表面上に未結合ボンドをほぼ均一に分散させることにより、短時間で全面の酸化が可能となるばかりでなく、酸化開始サイトを分散させることができるので、酸化に伴う結晶ひずみを等方化できる。これにより特に第1層の酸化においては結晶表面に対して垂直方向への結晶膨張が均一に起こり、酸化膜とシリコン結晶の界面の完全性を確保できる。

【0010】終端された原子の移動を利用して表面と平行に表面第1層を完全に酸化し、その後表面より1層毎に酸化反応を行い、その1層毎の酸化反応が終了する度に半導体と反応しないガスに対する酸素分子ガスの分圧比または半導体表面の温度をもしくは双方とも酸化膜の成長とともに上昇させることで必要な厚さの原子レベルで管理された酸化膜を作製する。

【0011】このようにして、酸化が初期の段階より層ごとに進行するため、酸化膜の成長とともに酸素分子ガスの分圧比もしくは半導体表面の温度を上げていくことにより、原子レベルで平坦で均一な界面の構造を保ったまま酸化膜が成長することになる。

【0012】本発明によれば、表面第1層の酸化が完了するまでは、未結合ボンド以外の場所は原子で終端されているので、酸化反応中の不純物の侵入を防ぐことができる。酸化反応前の未結合ボンドの数密度は、シリコン(100)面の場合、 $10^{13}/\text{cm}^2$ 程度が一応の目安となるが、この値は酸化温度、酸素分圧によっても異なる。ここで、酸化に代えて窒化の環境を作れば、酸化と同様に絶縁膜としての酸窒化膜を持つシリコン基板を形成することができる。

10 【0013】

【発明の実施の形態】本発明の方法による酸化膜の形成に際しては、まず、原子レベルで平坦な半導体表面が原子または分子で終端されているのが望ましい。酸化工程に供される半導体の表面が平坦でなければ、形成される酸化膜の界面も平坦でなくなる可能性が高い。

【0014】また、第1層の酸化膜を形成する酸化工程を、室温から500℃の間において酸素分圧と酸化時間の積を $10^{-6}\text{ Torr}\cdot\text{秒}$ から $10^{-2}\text{ Torr}\cdot\text{秒}$ で行うのが望ましい。工程温度が高い程、この値を小さくしていくことができる。

【0015】電界効果型トランジスタに用いられているゲート絶縁膜はトランジスタの集積度の向上に伴い年々膜厚が薄くなっている。たとえば1ギガビットの随時読み出し書き出し記憶素子では膜厚を3nm以下にまで薄くすることが求められている。SiO<sub>2</sub>の膜厚がこのように薄くなると、Si/SiO<sub>2</sub>界面の原子レベルでの乱れ、SiO<sub>2</sub>中の結晶欠陥、転位、不純物による絶縁耐圧不良などの問題が信頼性の高いSiO<sub>2</sub>絶縁膜の形成の障害になっている。SiO<sub>2</sub>の膜厚が2nm以下になるとトンネル電流の増大により絶縁膜としての使用が困難になる。このためSiO<sub>2</sub>に代わる高誘電率の絶縁材料をシリコン表面に直接堆積する技術が求められている。

30 【0016】以下、本発明の一実施例を図面に基づいて説明する。

【0017】図1は、本発明の一実施形態に係わる酸化膜の形成方法に使用される酸化膜形成装置の構造を示す模式図である。この酸化膜形成装置は、複数の半導体基板1を支持する移動可能なサセプタ2を収容し、電子ビーム照射源3と加熱炉4を有するチャンバー5により構成される。このチャンバー5には、雰囲気ガスとして酸素ガス源6と窒素ガス源7と酸素ガスと窒素ガスを導入するガス導入口8とガスの排出を制御するガス排出バルブ9とを備えている。酸素ガス源6と窒素ガス源7にはそれぞれバルブ10、11が取り付けられており、ガス分圧の制御が可能とされている。加熱炉4の周囲には、ヒーター12が配置され、温度制御装置により、制御されるようになっている。

50 【0018】図2は本発明で採用した初期酸化の前のシリコン基板の一例の原子構造を示す模式図である。(1

00)面を主面とするシリコン基板1は希フッ酸処理されて、図2に示すようにシリコン基板1の未結合ボンドが水素により終端された構造を形成する。以下、原子構造を示す模式図において、大きいハッチングを付した丸で示すのはシリコン原子であり、これよりやや小さい白丸で示すのは酸素原子であり、最も小さい黒丸は水素原子を表す。この場合、最外表面の隣接するシリコン原子は、図の左側にあるようにダイマールボンドにより結合される場合と、独立した二つの水素終端とを持つ場合とが有る。この水素終端したシリコン基板1をサセアタ2上に設置し、室温においてバルブ9、11を開、バルブ10を閉とすることによりチャンバー4内の雰囲気ガスを窒素ガスのみとした後バルブ9、11を閉とする。そこで、電子ビーム照射源3によりシリコン基板1に電子ビームを照射する。電子ビーム照射源3は、所定の電子密度とすることおよび万遍なくシリコン基板1に電子ビームを照射するためには、所定の電子密度の電子線ビームでシリコン基板1表面をスキャンするのが良い。

【0019】図3は、未結合ボンドが水素により終端されたシリコン基板1が電子ビームを照射されたことにより、シリコン表面に部分的に水素の脱離した未結合ボンドを生成した原子構造を示す模式図である。

【0020】この状態で、シリコン基板1を搭載したサセアタ2を炉心部分に移動し、基板温度を200℃まで上昇させるとともに、バルブ9、10の開閉操作により、チャンバー4内の酸素ガスを $10^{-6}$ Torrの酸素分圧として、この温度のまま1分間維持する。この操作により、シリコン表面の未結合ボンドへの酸素分子の吸着が起こり、この酸素分子が酸素原子に解離してダイマボンド、バックボンドに吸着されてシリコン原子が酸化される。このとき、水素原子にとっては酸化されているシリコン原子と結合した方がエネルギーが低くなるので、同じダイマボンド列にあるシリコン原子のシリコン表面を終端している水素原子がこの新しい未結合ボンドに移動する。かくして新たな未結合ボンドを持つシリコン原子が酸化される。このようにして、シリコン表面を終端している原子が除去されて未結合ボンドとなると、この未結合ボンドへの酸素分子の吸着をトリガーとして、終端原子のドミノ的な移動が起こる。

【0021】この結果、シリコン表面が全面的に酸化されることになる。この際、シリコン表面は、酸素分子の雰囲気中に曝されているわけであるが、上述の未結合ボンドへの酸素分子の吸着による酸化が最も低エネルギーにより進むために、第2層への酸化は起きにくく、第1層のみが酸化されることになる。

【0022】以下、この酸化現象を図4から図9を参照しながらもう少し具体的に説明する。

【0023】図4および図5は、図2および図3に示す原子構造の一部を3次元的に表現した図である。

【0024】図4において $S_1-S_9$ で示すのはシリコン

原子、 $H_1-H_4$ はシリコン基板の最表面を終端している水素原子である。シリコン原子 $S_1-S_5$ は図2に示す左側最上段に示される5角形を形成している原子に対応する。シリコン原子 $S_1$ はシリコン原子 $S_5$ とダイマボンドで結合されるとともに、シリコン原子 $S_2$ とバックボンドで結合される。また、シリコン原子 $S_5$ はシリコン原子 $S_4$ とバックボンドで結合される。さらに、シリコン原子 $S_1$ は、背面にあるシリコン原子 $S_6$ とバックボンドで結合され、また、シリコン原子 $S_5$ は、背面にあるシリコン原子 $S_7$ とバックボンドで結合される。背面にあるシリコン原子 $S_6$ はバックボンドでシリコン原子 $S_8$ と結合され、また、シリコン原子 $S_7$ はバックボンドでシリコン原子 $S_9$ と結合される。さらに、シリコン原子 $S_8$ はシリコン原子 $S_9$ とダイマボンドで結合される。さらにシリコン基板の最表面にあるシリコン原子は、水素原子 $H_1-H_4$ で終端されている。このようにして、参照符号を付さなかった原子も含めて、第1層のシリコン原子は $\{110\}$ の方向に伸びている。

【0025】図5に示すように、たとえば、電子線照射により、シリコン原子 $S_1$ を終端している水素原子 $H_1$ が除去されて未結合ボンド $D_1$ が形成されると、酸素ガスの雰囲気中にあるシリコン基板表面の未結合ボンド $D_1$ には酸素分子が吸着される。

【0026】図6はこの状態を示す原子構造を示す模式図であり、未結合ボンド $D_1$ には酸素分子 $O_1-O_2$ が結合している。この状態は安定しないから、酸素分子 $O_1-O_2$ は酸素原子 $O_1$ 、 $O_2$ に解離して、たとえば、ダイマボンドあるいはバックボンドに吸着される。

【0027】図7は、酸素分子が酸素原子 $O_1$ 、 $O_2$ に解離して、シリコン原子 $S_1$ とシリコン原子 $S_5$ とを結合するダイマボンドおよびシリコン原子 $S_1$ とシリコン原子 $S_2$ とを結合するバックボンドに吸着された状態を示す。このとき、水素原子にとっては酸素分子 $O_1-O_2$ を失った未結合ボンド $D_1$ と結合した方がエネルギー的に安定となるので、ダイマボンドで結合されているシリコン原子 $S_8$ を終端していた水素原子 $H_3$ が移動して水素原子 $H_3$ により終端されるとともに、シリコン原子 $S_8$ に新たに未結合ボンド $D_2$ が生成されている。

【0028】図8は、図6と同様に、新たに生成された未結合ボンド $D_2$ に酸素分子 $O_3-O_4$ が吸着した状態の原子構造を示す模式図である。この状態は、図6と同じであり、上述したように、酸素分子は酸素原子の解離して、ダイマボンドあるいはバックボンドに入り込む。

【0029】図9は、図7と同様に、図8の原子構造の未結合ボンド $D_2$ に吸着された酸素分子 $O_3-O_4$ が酸素原子 $O_3$ 、 $O_4$ に解離してシリコン原子 $S_8$ とシリコン原子 $S_9$ とを結合するダイマボンドおよびシリコン原子 $S_5$ とシリコン原子 $S_4$ とを結合するバックボンドに吸着された状態を示す。このとき、図7で説明したと同様に、新たに未結合ボンド $D_3$ が生成されている。

【0030】ここで、図4-図9の説明では、バックボンドのいくつかは酸化から取り残されたようにみえるが、このバックボンドも酸化が進む過程で、いずれ酸化されるから、問題となることはない。すなわち、未結合ボンドへの酸素分子の結合は1回に限られるわけではなく、酸素分子が吸着して酸素原子に解離される現象が何度か繰り返されることもある。未結合ボンドへの酸素原子が吸着される場合と、酸素分子が結合する場合について見ると、シリコン基板の表面の温度が高いときは、未結合ボンドへの酸素原子が吸着されやすく、周辺ガスの酸素分圧が高いときは酸素分子が結合し易い。したがって、両者の制御を工夫すれば、いずれはシリコン基板表面のダイマボンドおよびバックボンドを全て酸化することができる。

【0031】本実施例で問題があるとすれば、この未結合ボンドを終端している原子のドミノ的な移動はダイマール列内でしか起きないから、図1で説明した電子線照射により生成される未結合ボンドが、もし、あるダイマール列には一つも出来なかったときには、このダイマール列は酸化の処理がなされないことになりうる。しかし、この確率は極めて低い上に、周辺の未結合ボンドで解離した酸素原子により酸化が進められることになり、本質的な問題とはならない。

【0032】図10は、上述した第1の酸化処理により、シリコン基板1の第1層めのバックボンドやダイマールボンドのすべてが酸化した原子構造を示す模式図である。図で100はシリコン層と酸化層との界面を示す。

【0033】この状態で、再度バルブ9、10および11を開閉操作してチャンバー4内の雰囲気を窒素ガスのみにして、基板温度を10分間で500℃まで上昇させる。その後、バルブ9および10を開閉操作して、チャンバー4内の酸素ガスを $10^{-5}$ Torrの酸素分圧まで上昇させて、この温度のまま10分間維持する。この酸化処理では、上述した第1の酸化層は影響を受けず、第2層の酸化のみが進行する。

【0034】図11は、上述した第2の酸化処理により、シリコン基板1の第2層めのボンドのすべてが酸化した原子構造を示す模式図である。図で200はシリコン層と酸化層との界面を示す。

【0035】この状態で、再度バルブ9、10および11を開閉操作してチャンバー4内の雰囲気は窒素ガスのみにして、基板温度を10分間で700℃まで上昇させる。その後、バルブ9および10を開閉操作してチャンバー4内の酸素ガスを $10^{-3}$ Torrの酸素分圧まで上昇させて、この温度のまま10分間維持する。この酸化処理でも、上述した第1および第2の酸化層は影響を受けず、第3層の酸化のみが進行する。

【0036】図12は、上述した第3の酸化処理により、シリコン基板1の第3層めのボンドのすべてが酸化した原子構造を示す模式図である。図で300はシリコ

ン層と酸化層との界面を示す。

【0037】その後、酸素分圧を大気と同じレベルにまで上げ、基板温度を850℃にまで上げて20分間さらすと、酸化反応は拡散律速となり、均一な界面構造を保ったまま酸化が進行し、界面構造が原子レベルで平坦な構造の30Åの膜厚のシリコン酸化膜が形成される。

【0038】なお、本実施例では、酸化工程を始める前に電子ビームにより基板表面上の水素を一部脱離させたが、水素の脱離は熱工程などによっても可能であり、脱離の方法としてはあらゆる可能性が考えられる。

【0039】また、窒素ガスの代わりに半導体と反応しない限りにおいてあらゆるガス種、例えば、アルゴン等の不活性ガスを用いることができる。また、半導体としては、シリコン基板以外に酸化反応を起こすあらゆる半導体の酸化膜形成に応用することができる。

【0040】以上説明した酸化膜形成方法は、図13に示すようなMOSFETのゲート絶縁膜の形成に適用することができる。即ち、図13に示すように、シリコン基板13にフィールド酸化膜14を形成し、このフィールド酸化膜14により分離された素子領域表面に、ゲート酸化膜15およびゲート電極16を形成し、イオン注入によりソース領域17aおよびドレイン領域17bを形成して、MOSFETが得られる。この場合、膜厚300Åのゲート酸化膜15を本発明の酸化膜形成方法により形成することが出来る。

【0041】このようにして形成されたゲート酸化膜15は、その界面が極めて均一であり、その結果得られたMOSFETは、しきい値電圧のばらつきが少なく、安定した特性を示す。

【0042】なお、本実施例では、シリコン酸化膜の形成について説明したが、本発明の原理は、半導体デバイスに有用な絶縁膜としてのシリコン酸窒化膜の均一な生成への応用が可能である。すなわち、酸素ガスに代え酸化窒素ガス(NO)あるいは酸素ガスと酸化窒素ガスの混合ガス( $O_2+NO$ )の雰囲気中で前述の酸化処理と同様の処理を行えばよい。

【0043】本発明によれば、絶縁性の金属酸化物薄膜の堆積基板として有用な原子層酸化膜を形成することができる。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>やBaTiO<sub>3</sub>などの金属酸化物をシリコン基板上に成膜する場合、従来、金属シリサイドの形成によって回路が短絡するのを防ぐためにシリコン酸化膜がバッファ層として使用されていたが、本発明によれば、原子層酸化膜は絶縁性のシリコン酸化膜として形成されていて、さらに最表面が酸素原子などで覆われているので、金属原子とシリコン原子の反応を抑えることができ、金属シリサイドが形成されることを防ぐ効果がある。

【0044】

【発明の効果】本発明では、第1層のみを未結合ボンドより酸化してその後の酸化を容易にし、第2層以下では

酸素ガスにより、酸化膜の成長に伴って窒素ガス中の酸素ガスの分圧と基板温度を上げていくことにより層毎の酸化膜の形成が可能となり、原子レベルで平坦な界面が形成されて、界面付近におけるバンドギャップ中の状態密度が大幅に減少し、例えば、MOSトランジスタのゲート酸化膜として適用した場合、しきい値電圧にばらつきの少なく均一で安定した動作を行う素子の形成が可能となる。

【0045】なお、本発明では、第1層のみ水素の拡散を利用して酸化しているため、水素終端された半導体表面でも比較的低温で層毎の酸化が可能という利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係わる酸化膜の形成方法に使用される酸化膜形成装置の構造を示す模式図。

【図2】本発明で採用した初期酸化の前のシリコン基板の一例の原子構造を示す模式図。

【図3】未結合ボンドが水素により終端されたシリコン基板1が電子ビームを照射されたことにより、シリコン表面に部分的に水素の脱離した未結合ボンドを生成した

原子構造を示す模式図。

【図4】図2に対応する原子構造の一部を3次元的に表現した図。

【図5】図3に対応する原子構造の一部を3次元的に表現した図。

【図6】図5の原子構造の未結合ボンドに酸素分子が吸着した状態の原子構造を示す模式図。

【図7】図6の原子構造の未結合ボンドに吸着された酸素分子が酸素原子に解離してダイマボンドおよびバック

ボンドの一つに吸着するとともに、終端原子が移動して新たに未結合ボンドが生成された状態の原子構造を示す模式図。

【図8】図7の新たに生成された未結合ボンドに酸素分子が吸着した状態の原子構造を示す模式図。

【図9】図8の原子構造の未結合ボンドに吸着された酸素分子が酸素原子に解離してダイマボンドおよびバックボンドの一つに吸着するとともに、終端原子が移動して新たに未結合ボンドが生成された状態の原子構造を示す模式図。

【図10】第1の酸化処理により、シリコン基板1の第1層めのバックボンドやダイマボンドのすべてが酸化した原子構造を示す模式図。

【図11】第2の酸化処理により、シリコン基板1の第2層めのバックボンドやダイマボンドのすべてが酸化した原子構造を示す模式図。

【図12】第3の酸化処理により、シリコン基板1の第3層めのバックボンドやダイマボンドのすべてが酸化した原子構造を示す模式図。

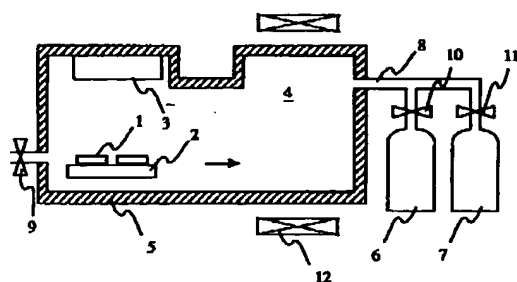
【図13】本発明の実施例により形成されたゲート酸化膜を有するMOSFETを示す断面図。

【符号の説明】

1：半導体基板、2：サセアタ、3：電子ビーム照射源、4：加熱炉、5：チャンバ、6：酸素ガス源、7：窒素ガス源、8：ガス導入口、9：ガス排出口、10、11：バルブ、12：ヒーター、13：シリコン基板、14：フィールド酸化膜、15：ゲート酸化膜、16：ゲート電極、17a：ソース領域、17b：ドレイン領域、S：シリコン原子、H：水素原子。

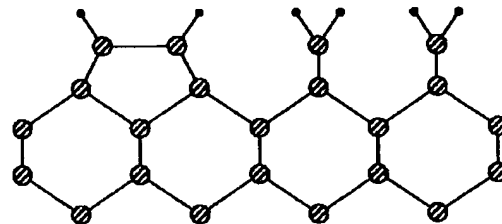
【図1】

図 1



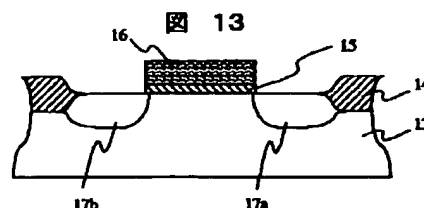
【図2】

図 2



【図13】

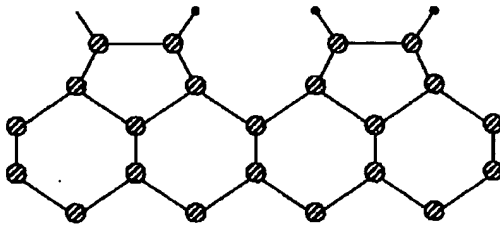
図 13



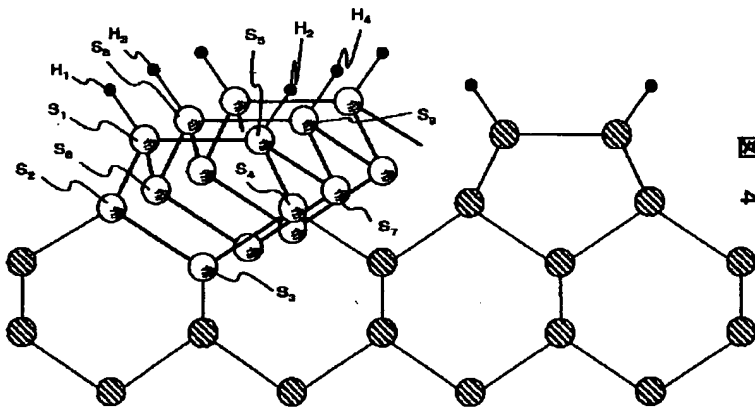


【図3】

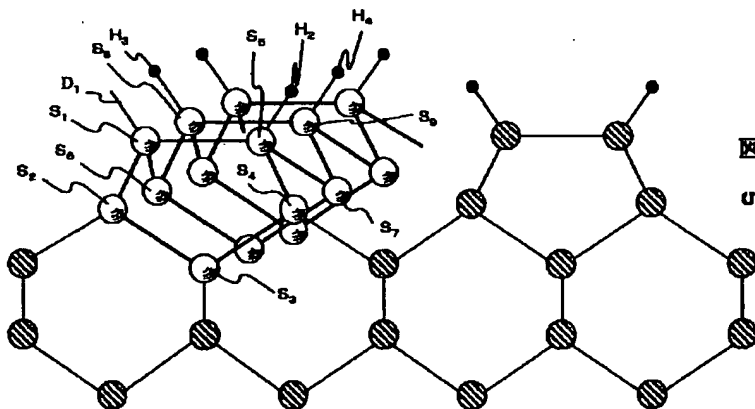
図 3



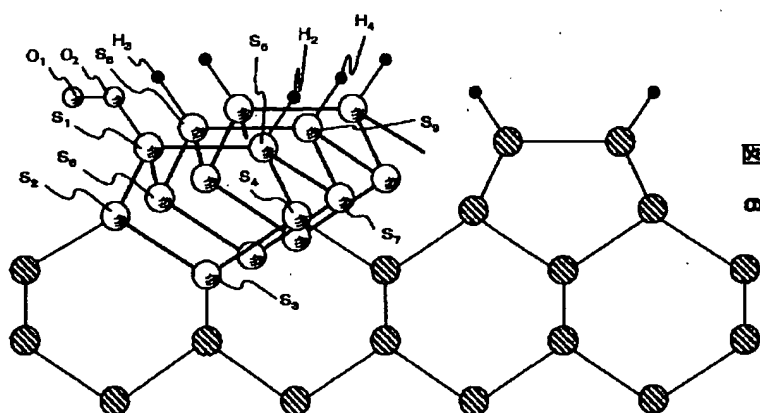
【図4】



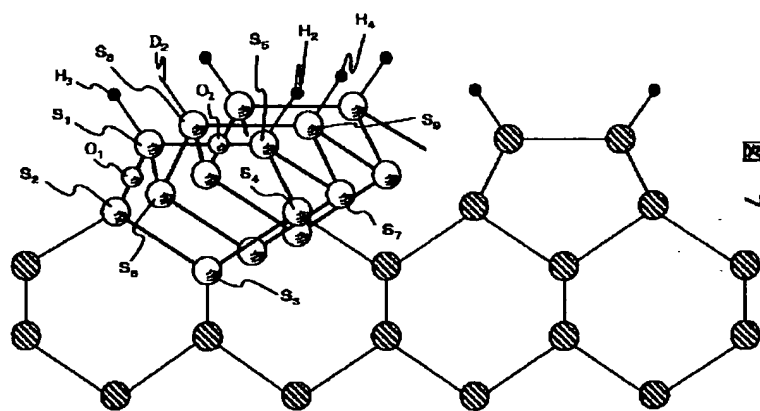
【図5】



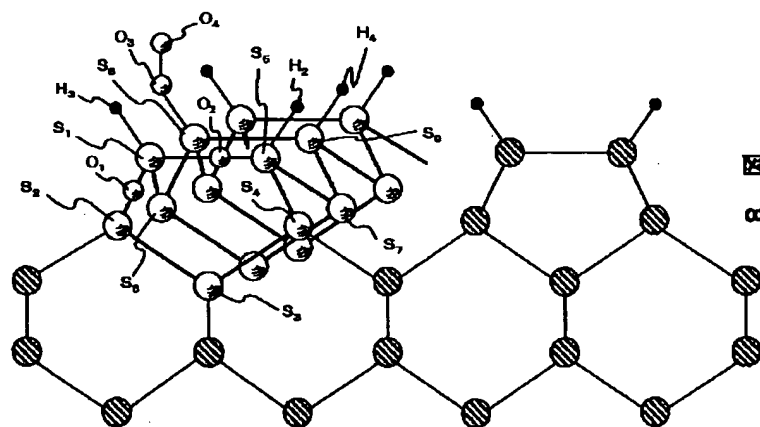
【図6】



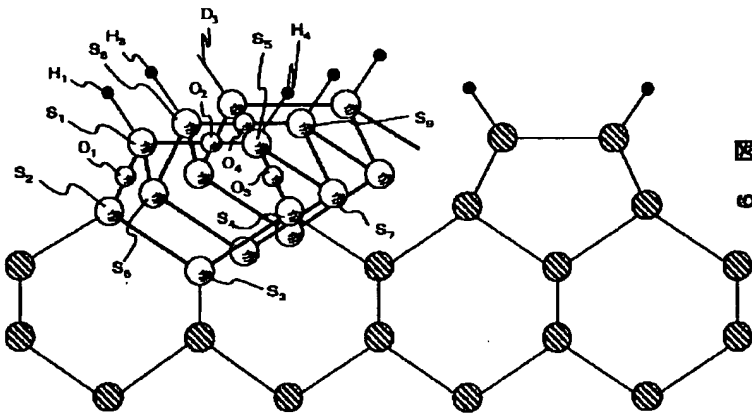
【図7】



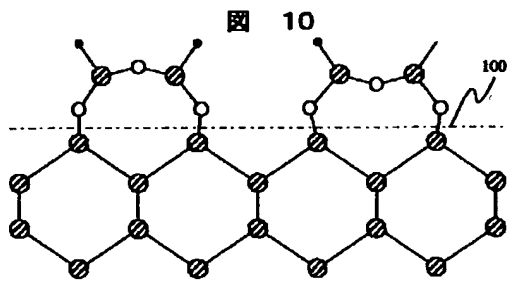
【図8】



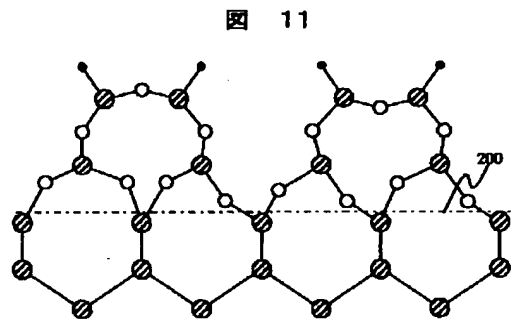
【図9】



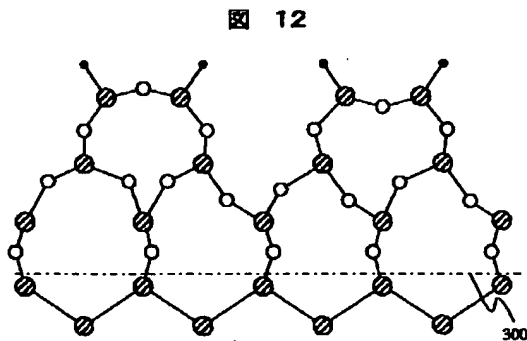
【図10】



【図11】



【図12】



## 【手続補正書】

【提出日】平成13年3月29日(2001.3.29)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素原子または重水素原子によって表面の未結合ボンドが終端されているシリコン(100)面の2×1再構成表面あるいは1×1再構成表面を持つシリコン基板であって、該基板を終端している水素原子また

は重水素原子を基板表面全域を $10^{13}/\text{cm}^2$ 程度の数密度で除去した後に酸素原子を含む分子ガスと反応させることにより作製した絶縁膜を表面の全面に有することを特徴とするシリコン基板。

【請求項2】水素原子または重水素原子によって表面の未結合ボンドが終端されているシリコン(100)面の $2\times 1$ 再構成表面あるいは $1\times 1$ 再構成表面を持つシリコン基板であって、該基板を終端している水素原子または重水素原子を基板表面全域を $10^{13}/\text{cm}^2$ 程度の数密度で除去した後に酸素原子を含む分子ガスと反応させるとともに、該反応後に前記水素原子または重水素原子が基板表面から離脱する $500^\circ\text{C}$ を超える温度範囲で、所定の酸素分圧の酸素ガスを有する雰囲気中で酸化する工程を加えることにより基板全面にわたり表面から2または3層目までの酸化がなされたことを特徴とするシリコン基板。

【請求項3】水素原子または重水素原子によって表面の未結合ボンドが終端されているシリコン(100)面の $2\times 1$ 再構成表面あるいは $1\times 1$ 再構成表面を持つ基板を準備すること、該基板表面を終端している水素原子または重水素原子を基板表面全域を $10^{13}/\text{cm}^2$ 程度の数密度で除去すること、前記終端している水素原子または重水素原子を除去された基板表面を室温以上 $500^\circ\text{C}$ 以下の温度範囲で、所定の酸素分圧の酸素ガスを有する雰囲気中で酸化する工程を有することを特徴とする表面の全面に絶縁膜を有するシリコン基板の製造方法。

【請求項4】前記酸化工程後に、前記水素原子または重水素原子が基板表面から離脱する $500^\circ\text{C}$ を超える温度範囲で、所定の酸素分圧の酸素ガスを有する雰囲気中で酸化する工程を付加した請求項3記載のシリコン基板製造方法。

【請求項5】前記酸化が酸素ガスの酸素分圧と酸化時間の積を $10^{-6}\text{ Torr}\cdot\text{秒}$ 以上 $10^{-2}\text{ Torr}\cdot\text{秒}$ 以下の範囲として表面に $\text{SiO}_2$ の絶縁膜を有する請求項3または4記載のシリコン基板の製造方法。

【請求項6】前記酸素ガスによる酸化に代えて、酸化窒素ガスまたはこれと酸素ガスの混合ガスによる酸窒化が行われて、表面に絶縁膜としてのシリコン酸窒化膜を有する請求項3または4記載のシリコン基板の製造方法。

【請求項7】表面が水素原子または重水素原子で終端されているシリコン基板を保持しおよび移動させる第1の手段と、該第1の手段の周辺を所定のガス分圧および温度を持つ雰囲気中に制御する手段と、前記第1の手段に保

持されたシリコン基板表面のシリコン原子 $\text{Si}$ を終端している水素原子または重水素原子を基板表面全域を $10^{13}/\text{cm}^2$ 程度の数密度で除去して未結合ボンドを形成するために電子線を照射する手段とよりなることを特徴とするシリコン基板の製造装置。

【請求項8】前記ガス分圧および温度を持つ雰囲気中に制御する手段が、終端している水素原子または重水素原子が基板表面全域を $10^{13}/\text{cm}^2$ 程度の数密度で除去された基板表面を室温以上 $500^\circ\text{C}$ 以下の温度範囲で、所定の酸素分圧の酸素ガスを有する雰囲気中で酸化する工程と、前記酸化工程後に、前記水素原子または重水素原子が基板表面から離脱する $500^\circ\text{C}$ を超える温度範囲で、所定の酸素分圧の酸素ガスを有する雰囲気中で酸化する工程との二つの工程を持つものである請求項7記載のシリコン基板製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

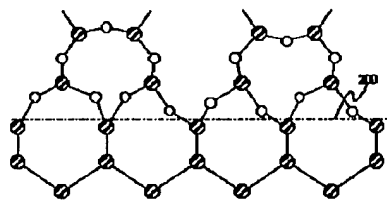
【補正対象項目名】図11

【補正方法】変更

【補正内容】

【図11】

図 11



【手続補正3】

【補正対象書類名】図面

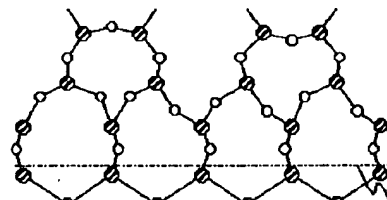
【補正対象項目名】図12

【補正方法】変更

【補正内容】

【図12】

図 12



フロントページの続き

(72)発明者 梶山 博司

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 橋詰 富博

埼玉県比企郡鳩山町赤沼2520番地 株式会社日立製作所基礎研究所内

(72)発明者 平家 誠嗣

埼玉県比企郡鳩山町赤沼2520番地 株式会  
社日立製作所基礎研究所内

(72)発明者 宇田 毅

埼玉県比企郡鳩山町赤沼2520番地 株式会  
社日立製作所基礎研究所内

(72)発明者 加藤 弘一

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 内山 登志弘

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 5F040 DA06 DC01 DC10 ED03 EK01

FC00 FC18

5F058 BA06 BA09 BC02 BC11 BF29

BF30 BF54 BF60 BF62 BF64

BF75 BG01 BG02 BJ01 BJ10